

10/530532 532

Rec'd PCT/PTO 06 APR/2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031288 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 7/00, 9/00, 65/00, C08K 5/107

(YAMADA, Ritsuko) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都 小平市 小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012844

(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013 東京都 千代田区 露が関 3丁目 2番 4号 露山ビルディング Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年10月7日 (07.10.2003)

(81) 指定国(国内): CN, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都 中央区 京橋 1丁目 10番 1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

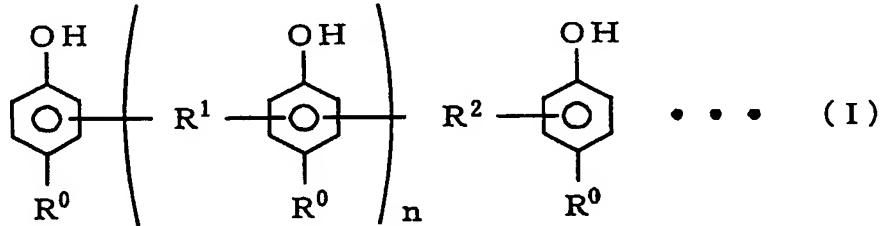
(72) 発明者; および

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 理津子

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物



(57) Abstract: A rubber composition which is enhanced in elasticity as compared with current rubber compositions with the fracture resistance prevented from lowering and which is obtained by blending a rubber component consisting of at least one member selected from among natural rubber and synthetic diene rubbers with a phenolic resin represented by the general formula (I): (I) wherein R⁰ is hydrogen, alkyl, phenyl, or methylo; R¹ and R² are each arylene, alkylene having 2 to 10 carbon atoms, aralkylene, cycloalkenylene, or cycloalkadienylene; and n is 0 to 10.

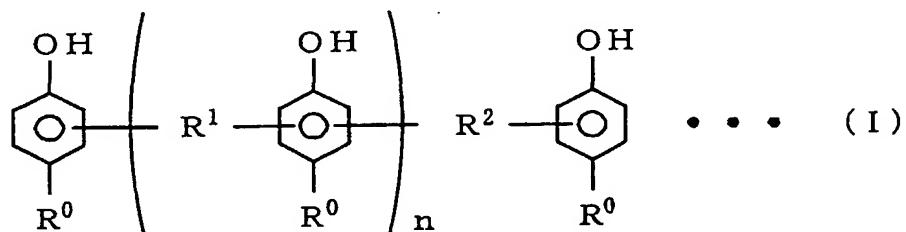
[続葉有]

WO 2004/031288 A1



(57) 要約:

耐破壊性の低下を防止しながら従来のゴム組成物より更に高弹性化したゴム組成物として、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に、下記式(I) :



(式中、R⁰は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基で；R¹及びR²は、それぞれアリーレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基で；nは0～10である)で表されるフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物を提供する。

明細書

ゴム組成物

技術分野

本発明は、ゴム組成物に関し、特にタイヤのカーカス部材、コンベヤベルト及びホース等に用いるのに好適な特定構造のフェノール樹脂を含むゴム組成物に関する。

背景技術

従来、ゴムを高弹性化する手段として、充填剤を增量したり、硫黄の增量により架橋点を増やす等の手法があるが、かかる手法を探ると耐破壊性等の物性が著しく低下するという問題があった。

これに対し、ゴムの耐破壊性の低下を抑えながらゴムを高弹性化する手段として、ノボラック型又はレゾール型の未変性フェノール樹脂を添加する方法や、トルオイル又はカシューオイル等の不飽和油、或いはキシレン又はメシチレン等の芳香族炭化水素で変性したフェノール樹脂を添加する方法が提案されている。これらの方法は、耐破壊性の低下を抑えながら高弹性化するために広く用いられている（例えば、特開平5-98081号公報及び特開2001-226528号公報参照）。

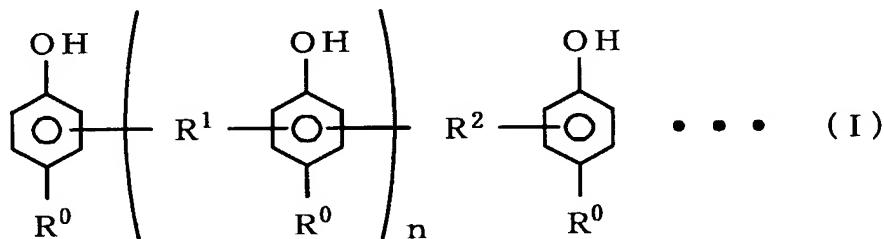
しかしながら、昨今のゴムに対する性能要求は非常に厳しいものがあり、ゴムの耐破壊性の低下を抑えながらゴムを更に高弹性化する必要がある。上述の未変性フェノール樹脂や変性フェノール樹脂を添加する方法では、耐破壊性の低下を抑えながらゴムを更に高弹性化するという意味では不充分であった。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、耐破壊性の低下を防止しながら従来技術より更に高弾性化したゴム組成物を提供することにある。

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造のフェノール樹脂をゴム組成物に添加することにより、耐破壊性の低下を防止しながら著しく高弾性化できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に、下記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなることを特徴とする。



(式中、R⁰は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基で；R¹及びR²は、それぞれアリーレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基で；nは0～10である。)

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記式(I)中のR¹及びR²は、それぞれキシリレン基又は[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジメチレン基である。

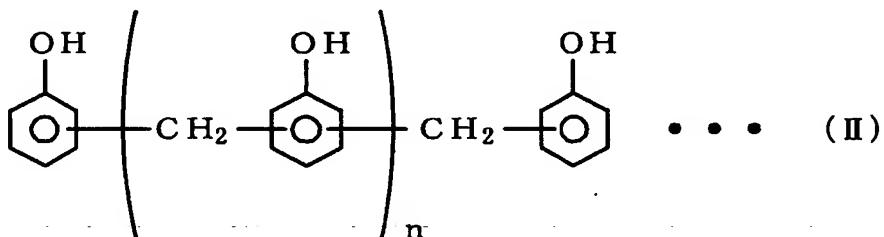
本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(I)中のR⁰は水素である。

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(I)のフェノール樹脂の配合量は、前記ゴム成分100質量部に対して1～30質量部、より好ましくは1～10質量部である。

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム組成物は、更にメチレン供与体である硬化剤を前記式(I)のフェノール樹脂の1～30質量%含む。ここで、該硬化剤は、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。

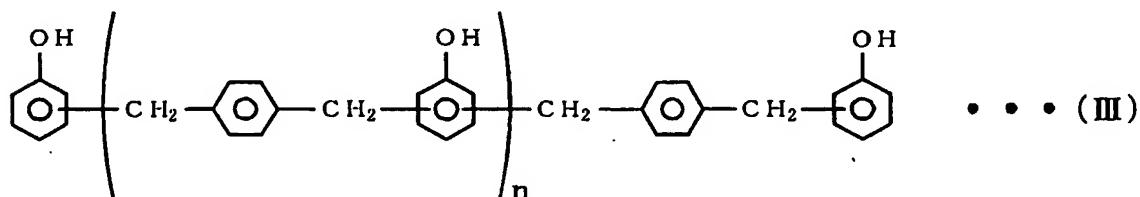
発明を実施するための最良の態様

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に上記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなる。従来のゴム組成物に用いられている下記式(II)で表される未変性のフェノール樹脂は、極性の官能基であるフェノール基とフェノール基との距離が短いため、極性の低い天然ゴム及び合成ジエン系ゴム等のゴム成分に対する分散性が低い。このため、フェノール樹脂の偏在した部分がゴム組成物中に存在し、該部分が破壊の基点となり耐破壊性を低下させていた。



また、変性フェノール樹脂は、フェノール樹脂を重合した後、該重合体を変性するので、構造的に分子の末端のみが変性され、中央部は未変性のフェノール樹脂と同じである。そのため、分子末端のゴム成分への相溶性は改善されるものの、中央部の相溶性が低いので、充分なゴム物性が得られない。

これに対して、式(I)で表されるフェノール樹脂は、例えば、下記式(III)に示すようにフェノールとキシリレンとが分子単位で結合しているため、末端及び中央の双方のゴム成分に対する相溶性が改善されている。



より詳しくは、式(I)で表されるフェノール樹脂は、複数のフェノール類がメチレンより大きな2価の基を介して結合しているため、ゴム組成物に従来用いられていた未変性又は変性フェノール樹脂よりも、極性の官能基であるフェノール基とフェノール基との距離が長い。そのため、式(I)で表されるフェノール樹脂は、上記未変性及び変性フェノール樹脂よりも極性が低く、①ゴム成分中の分散性が改善され、ゴム組成物を大幅に高弹性化することができる。また、ゴム成分中の分散性が良好なため、本発明のゴム組成物は、均一で破壊の起点となる部分がなく、そのため、②硬化後の形態が応力に対しより強く、耐破壊性の低下が最小限に抑制されている。

本発明のゴム組成物を構成するゴム成分としては、天然ゴム(NR)；ポリイソブレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、ポリブタジエンゴム(BR)及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)等の合成ジエン系ゴムが挙げられる。これらゴム成分は一種単独でも、ブレンドでもよい。

本発明のゴム組成物に用いるフェノール樹脂は、前記式(I)で表される。式(I)において、繰り返し単位数nは、0～10である。また、R⁰は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基である。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられる。これらの中でも、R⁰としては、硬化反応の点から水素が好ましい。

式(I)において、R¹及びR²は、それぞれアリーレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基である。従来高弹性化を目的としてゴム組成物に配合されていたフェノール樹脂は、R¹及びR²がメチレン基であるが、本発明に用いるフェノール樹脂は、R¹及びR²がメチレン基より大きな2価の基であるため、フェノール基同士の距離が長くなり、前述のような作用を發揮する。ここで、アリーレン基としては、フェニレン基等が挙げられ、炭素数2～10のアルキレン基としては、エチレン

基、プロピレン基等が挙げられ、アラルキレン基としては、キシリレン基又は[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジメチレン基等が挙げられ、シクロアルケニレン基としては、シクロヘキシレン基、ジシクロデシレン基、トリシクロデシレン基等が挙げられ、シクロアルカジエニレン基としては、シクロペントジエニレン基等が挙げられる。これらの中でも、R¹及びR²としては、キシリレン基又は[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジメチレン基が好ましい。

本発明のゴム組成物に配合する式(I)で表されるフェノール樹脂としては、市販のフェノール樹脂が使用でき、例えば、明和化成社のMEH-7800、MEH-7851等が使用できる。

式(I)のフェノール樹脂の配合量は、前記ゴム成分 100 質量部に対して 1~30 質量部であり、好ましくは 1~10 質量部である。1 質量部未満では、硬化性能が不充分であり、30 質量部を超えると、ゴムとしての柔軟性が損なわれる。

本発明のゴム組成物は、更にメチレン供与体である硬化剤を含むのが好ましい。但し、前記R⁰がメチロール基の場合、該フェノール樹脂は自己硬化性なので、硬化剤は不要である。該硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサメチルメチロールメラミン等が挙げられる。ここで、硬化剤の配合量は、前述した式(I)のフェノール樹脂の 1~30 質量%である。1 質量%未満では、フェノール樹脂の硬化が充分進まず、30 質量%を超えると、ゴムの架橋系に悪影響を与える。

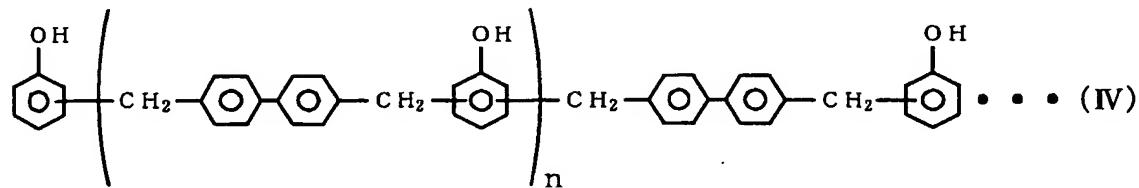
本発明のゴム組成物には、上記ゴム成分、フェノール樹脂及び硬化剤の他に、ゴム業界で通常使用される配合剤、例えば、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤等を用途に応じて適宜配合することができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

＜実施例＞

表1に示す配合内容のゴム組成物を調製し、145°Cで30分間加硫したサンプルを作製し、下記に示す方法で硬度試験、引張試験及び動的粘弹性試験を行った。

得られた結果を、比較例 1 を 100 として指数表示し、表 1 に示す。なお、実施例 1 に用いたフェノール樹脂は前記式(III)で表され、実施例 2 に用いたフェノール樹脂は下記式(IV)で表される。



(硬度測定)

上記加硫ゴム組成物について、J I S K 6 2 5 3 に準拠して J I S A 硬度を測定した。

(引張試験)

上記加硫ゴム組成物からなる J I S ダンベル状 3 号形サンプルを用意し、J I S K 6 2 5 1 に準拠して 25°C で引張試験を行い、切断時伸び、引張強さ、50% 伸張時の引張応力を測定した。

(動的粘弾性試験)

上記加硫ゴム組成物について、東洋精機社製スペクトロメーターを用い、歪 1%、測定温度 25°C にて動的貯蔵弾性率 (E') と損失係数 (tan δ) とを測定した。

表 1

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2
天然ゴム	質量部	100	100	100
HAF 級カーボンブラック		50	50	50
アロマオイル		5	5	5
ステアリン酸		3	3	3
亜鉛華		4	4	4
未変性フェノール樹脂 *1		10	—	—
フェノール樹脂 (カシュー変性) *2		—	10	—
フェノール樹脂 (キシリレン型) *3		—	—	10
フェノール樹脂 (ビフェニレン型) *4		—	—	—
ヘキサメチレンテトラミン		1	1	1
老化防止剤 6PPD *5		1	1	1
加硫促進剤 TBBS *6		1.5	1.5	1.5
硫黄		2	2	2
硬度	指 数	100	105	105
切断時伸び		100	89	98
引張強さ		100	83	91
50%伸張時の引張応力		100	110	128
動的貯蔵弾性率(E')		100	121	135
損失係数(tan δ)		100	104	100

*1 住友ベークライト製 PR-50731、軟化点 95°C.

*2 住友ベークライト製 PR-12686、軟化点 75°C.

*3 明和化成製 MEH-7800-3H、繰り返し単位数(n)=0~7、軟化点 102°C.

*4 明和化成製 MEH-7851-4H、繰り返し単位数(n)=0~7、軟化点 130°C.

*5 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン.

*6 N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド.

比較例2では、比較例1の未変性フェノール樹脂を変性フェノール樹脂に置き換えることにより動的貯蔵弾性率及び損失係数が上昇し高弹性化するもの、切断時伸び及び引張強さが低下し、耐破壊性の低下が大きかった。

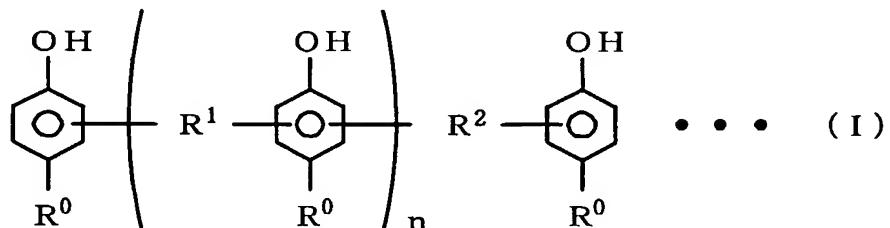
一方、実施例1及び2では、キシリレン型又はビフェニレン型のフェノール樹脂を用いることで、切断時伸び及び引張強さの低下を抑制して耐破壊性の低下を防止しながら、動的貯蔵弾性率及び損失係数を向上させ著しく高弹性化させることができた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、ゴム成分に特定構造のフェノール樹脂を配合することにより、耐破壊性の低下を防止しながら著しく高弹性化したゴム組成物を提供できる。

請求の範囲

1. 天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1種からなるゴム成分に、下記式(I)で表されるフェノール樹脂を配合してなるゴム組成物。



(式中、R⁰は、水素、アルキル基、フェニル基又はメチロール基で；R¹及びR²は、それぞれアリーレン基、炭素数2～10のアルキレン基、アラルキレン基、シクロアルケニレン基又はシクロアルカジエニレン基で；nは0～10である。)

- 前記式(I)中のR¹及びR²がそれぞれキシリレン基である請求項1に記載のゴム組成物。
- 前記式(I)中のR¹及びR²がそれぞれ[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジメチレン基である請求項1に記載のゴム組成物。
- 前記式(I)中のR⁰が水素である請求項1～3の何れかに記載のゴム組成物。
- 前記式(I)のフェノール樹脂の配合量が、前記ゴム成分100質量部に対して1～30質量部であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のゴム組成物。
- 前記式(I)のフェノール樹脂の配合量が、前記ゴム成分100質量部に対して1～10質量部であることを特徴とする請求項5に記載のゴム組成物。
- 更にメチレン供与体である硬化剤を前記式(I)のフェノール樹脂の1～30質量%含むことを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。
- 前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミンである請求項7に記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L7/00, C08L9/00, C08L65/00, C08K5/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L7/00-21/02, C08L65/00, C08K5/107

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-80205 A (Bridgestone Corp.), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims; Par. No. [0017] & EP 967244 A1 & US 6376587 B1	1, 4-8
A	JP 9-40754 A (Yuka Shell Epoxy Kabushiki Kaisha), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims (Family: none)	2
A	JP 9-268219 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), Claims (Family: none)	3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 December, 2003 (18.12.03)Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12844

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-98080 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 20 April, 1993 (20.04.93), Claims & DE 4233802 A1 & US 5266620 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L7/00, C08L9/00, C08L65/00, C08K5/107

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C08L7/00-21/02, C08L65/00, C08K5/107

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-80205 A (株式会社ブリヂストン) 2000.03.21, 特許請求の範囲、【0017】段落 & EP 967244 A1 & US 6376587 B1	1, 4-8
A	JP 9-40754 A (油化シエルエポキシ株式会社) 1997.02.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2
A	JP 9-268219 A (日本化薬株式会社) 1997.10.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J 3041

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	J P 5-98080 A (横浜ゴム株式会社) 1993. 04. 20, 特許請求の範囲 & DE 4233802 A1 & US 5266620 A	1-8